

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 06-192422

(43)Date of publication of application : 12.07.1994

(51)Int.Cl.

C08G 75/02

(21)Application number : 05-259783

(71)Applicant : PHILLIPS PETROLEUM CO

(22)Date of filing : 18.10.1993

(72)Inventor : SOULES DAVID ANDREW
HAGENSON RANDY L
GEIBEL JON FREDERICK
ASH CARLTON E

(30)Priority

Priority number : 92 965489

Priority date : 23.10.1992

Priority country : US

(54) PRODUCTION OF POLY(ARYLENE SULFIDE) POLYMER

(57)Abstract:

PURPOSE: To selectively extract a lower molecular weight fraction of a poly(arylene sulfide) polymer.

CONSTITUTION: A method for selectively extracting a lower molecular weight fraction of a poly(arylene sulfide) polymer is provided by contacting the polymer with a polar organic compound and a promoter compound to form a less dense polymer-lean liquid phase and a more dense polymer-rich liquid phase, separating the polymer-lean liquid phase from the polymer-rich liquid phase, and recovering the polymer from the polymer-rich phase. Alternatively, to either or both of the phases, a polar organic compound and optionally a promoter can be added to form two new phases, followed by isolation of the new polymer-rich phase. This process can be repeated as often as desired or practicable in order to recover a polymer having a desired molecular weight and/or molecular weight distribution.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 20.10.1997

[Date of sending the examiner's decision of rejection] 07.07.2000

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection] 2000-15977

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection] 05.10.2000

[Date of extinction of right]

Best Available Copy

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-192422

(43)公開日 平成6年(1994)7月12日

(51)Int.Cl.⁵

C 0 8 G 75/02

識別記号

NTX

庁内整理番号

7308-4J

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数10(全 19 頁)

(21)出願番号 特願平5-259783

(22)出願日 平成5年(1993)10月18日

(31)優先権主張番号 9 6 5 4 8 9

(32)優先日 1992年10月23日

(33)優先権主張国 米国(US)

(71)出願人 590000499

フィリップス・ペトロリウム・カンパニー
PHILLIPS PETROLEUM
COMPANY

アメリカ合衆国オクラホマ州パートルズヴ
イル(番地なし)

(72)発明者 デーヴィッド・アンドリュウ・ソウルズ
アメリカ合衆国ロード・アイランド州
02840-7939, ミドルタウン, ウェスト・
ビュー・ロード 97

(74)代理人 弁理士 湯浅 恭三 (外6名)

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 ポリ(アリーレンスルフィド)ポリマーの精製方法

(57)【要約】

【目的】 ポリ(アリーレンスルフィド)ポリマーの低
分子量フラクションを選択的に抽出する方法。

【構成】 ポリマーを極性の有機化合物と促進剤化合物
に接触させて、余り濃厚ではないポリマー欠乏の液相と
より濃厚なポリマーリッチな液相を形成し、ポリマーリ
ッチな液相からポリマー欠乏の液相を分離し、ポリマー
リッチな液相からポリマーを回収することによって、ポ
リ(アリーレンスルフィド)ポリマーの低分子量フラク
ションを選択的に除去する方法が提供される。別の方法
として、二つの液相のいずれか一方または両方に極性の
有機化合物と任意的には促進剤を更に添加して新たな二
つの相を形成し、新しいポリマーリッチな液相を単離す
ることも出来る。この方法は所望の分子量および/または
分子量分布を有するポリマーを回収する為に希望に応
じて又は実施可能な限り何回でも繰り返すことができ
る。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 ポリ（アリーレンスルフィド）ポリマーから低分子量部分を選択的に除去することによってポリ（アリーレンスルフィド）ポリマーを精製する方法であって、

（a） ポリ（アリーレンスルフィド）ポリマーと、極性の有機化合物および促進剤とを、余り濃厚ではないポリマー-欠乏の液相および一層濃厚なポリマー-リッチの液相を形成するに足る温度で接触させること、ここで、当該促進剤は水、アルカリ金属塩、又はそれらの混合物であって、前記極性の有機化合物に可溶性である；

（b） 前記ポリマー-欠乏の相を前記ポリマー-リッチな相から分離し、そのようにして前記ポリマー-欠乏の相を除去すること；そして

（c） 前記ポリマー-リッチな相から前記ポリマーを回収すること；の各段階から成る、上記方法。

【請求項2】 前記ポリ（アリーレンスルフィド）ポリマーがポリ（フェニレンスルフィド）である請求項1記載の方法。

【請求項3】 前記ポリ（フェニレンスルフィド）ポリマーがASTM D-1238、条件315/5に従って測定した時に、約3000g/10分より低い溶解流量を有する請求項2記載の方法。

【請求項4】 前記促進剤が前記水から成り、そして前記水対前記ポリ（アリーレンスルフィド）ポリマー中の硫黄のモル数のモル比が約0.2：1～約10：1の範囲にある請求項1乃至3のいずれか一つに記載の方法。

【請求項5】 前記促進剤化合物が前記ポリ（アリーレンスルフィド）ポリマー中の硫黄の1モル当たり約0.01モル～約2モルの範囲の量で存在するアルカリ金属カルボン酸塩である前記アルカリ金属塩から成る請求項1乃至4のいずれか一つに記載の方法。

【請求項6】 前記促進剤がアルカリ金属ハロゲン化物であるアルカリ金属塩から成る請求項1乃至4のいずれか一つに記載の方法。

【請求項7】 段階（a）の前記温度が約200℃～約300℃の範囲にある請求項1乃至6のいずれか一つに記載の方法。

【請求項8】 1回またはそれ以上、段階（b）の後に、追加量の前記極性の有機化合物と、場合によって、追加量の前記促進剤をポリマー-リッチな相に、第二の余り濃厚ではないポリマー-欠乏の液相が形成されるような条件下に添加し；次に段階（c）を実施する前に、前記より濃厚なポリマー-リッチの液相から前記第二の余り濃厚ではないポリマー-欠乏の液相を分離することを更に含む請求項1乃至7のいずれか一つに記載の方法。

【請求項9】 1回またはそれ以上、段階（b）の後に、追加量の前記極性の有機化合物と、場合によって、追加量の前記促進剤をポリマー-欠乏の相に、前記ポリ

マー-欠乏の相に関して余り濃厚ではない相が形成されるような条件下に添加し；次に前記ポリマー-欠乏の相から前記ポリマー-欠乏の相に関して余り濃厚ではない相を分離し、そのようにして前記余り濃厚ではない相を除去し；そして前記ポリマー-欠乏の相から前記ポリ（アリーレンスルフィド）ポリマーを回収することから成る請求項1乃至8のいずれか一つに記載の方法。

【請求項10】 炭素繊維と請求項1乃至9のいずれか一つに記載の方法に従って調製され精製されたポリ（アリーレンスルフィド）ポリマーとを含む炭素繊維強化複合材料。

【発明の詳細な説明】

【0001】本発明は、ポリ（アリーレンスルフィド）ポリマーから低分子量部分を除去することによってポリ（アリーレンスルフィド）ポリマーを精製する方法とそれによって製造される組成物に関する。更に詳しくは、より好ましい面では本発明は、ポリ（フェニレンスルフィド）ポリマーから本質的に総てのオリゴマーと非-ポリマー性の不純物を除去する方法とそれによって製造される組成物に関する。

【0002】ポリ（アリーレンスルフィド）ポリマーは当業界で公知のものであり、それが持っている望ましい耐熱性と耐薬品性の故に広い範囲に用途を見出だしてきた。ポリ（アリーレンスルフィド）ポリマーは、当該技術に熟練した人々には周知の各種の方法によってフィルム、繊維、複合材料、成型部品の形成に有用である。

【0003】オリゴマーと重合-副産物を含むポリ（アリーレンスルフィド）ポリマーの低分子量部分は、或る種の加工と最終製品の問題の一因となり得る。ポリマー中の高いオリゴマー濃度に由来する問題には、金型のプレートアウト、ダイ前面の付着物、排気ダクトの汚染、成型部品中の気泡の生成、腐食、射出成型中のノズルからの垂れ落ち（drool）、射出成型の間のオフガス（off-gassing）、成型品の機械的性質の低下及びウエルドライン（weld line）を有する成型部品のウエルドライン強さの減少が含まれる。ポリ（フェニレンスルフィド）生成物からオリゴマーの幾らかを除去する為に溶剤抽出法が用いられてきたが、しかし、抽出した後でも通常は有害なオリゴマー濃度が残る。このように、オリゴマーと非ポリマー性の不純物の改良された除去技術に対する必要性が依然として存在する。

【0004】本発明によれば、ポリ（アリーレンスルフィド）ポリマーを、極性の有機化合物および少なくとも一種の促進剤（当該促進剤は水、アルカリ金属塩、又はそれらの混合物であり、促進剤は該極性の有機化合物に可溶である）に、ポリ（アリーレンスルフィド）ポリマーの低分子量フラクションの一部、オリゴマーおよび不純物を含む余り濃厚ではない液相（ポリマー-欠乏相）並びに本質的に総てのポリ（アリーレンスルフィド）ポ

リマーの高分子量フラクションおよびポリ（アリーレンスルフィド）ポリマーの低分子量フラクションの残留部分、オリゴマーおよび不純物を含む、より濃厚な液相

（ポリマー-リッチの相）を形成するに足る温度で接触させる。そうすれば、余り濃厚ではない相とより濃厚な相を分離し、より濃厚な相から直に高分子量のポリ（アリーレンスルフィド）ポリマーを回収するか又は、二つの新しい相を形成する為に、より濃厚な相を更に追加の極性の有機化合物および場合により追加の促進剤と接触させることができる。余り濃厚ではない相とより濃厚な相とは、再び分離することができ、このようにしてポリ（アリーレンスルフィド）ポリマーの低分子量のフラクション、オリゴマー及び不純物の別の部分を除去することができる。このプロセスは、希望する量の低分子量ポリ（アリーレンスルフィド）ポリマー、オリゴマー及び不純物が除去されるまで希望に応じ繰り返すことができる。アルカリ金属塩は、普通はアルカリ金属ハロゲン化物又はアルカリ金属カルボン酸塩として使用される。

【0005】本発明の第一の具体例では、ポリ（アリーレンスルフィド）ポリマーは極性の有機化合物と、水、又は該極性の有機化合物に可溶なアルカリ金属塩（例えば、アルカリ金属ハロゲン化物又はアルカリ金属カルボン酸塩）の少なくとも一種である促進剤とを、余り濃厚ではないポリマー-欠乏の液相とより濃厚なポリマー-リッチな液相を形成するに足る温度で接触させ、次いで二つの相を互いに分離し、より濃厚なポリマー-リッチな相からポリ（アリーレンスルフィド）ポリマーを回収する。

【0006】便宜上、これ以降、余り濃厚ではない相を“上（upper）”相と、そしてより濃厚な相を“下（lower）”相と呼ぶことにする。下相は本質的に総ての高分子量ポリマーと一部の低分子量ポリマー、オリゴマー及び他の不純物を含む。上相は低分子量ポリマー、オリゴマー及び不純物の残りを含む。若しも希望するならば、極性の有機化合物と水のモル比は上相と下相で類似しても良い。

【0007】二つの相の形成と相対的な容積は幾つかの因子に依存する。出発ポリ（アリーレンスルフィド）ポリマーの分子量は一つの因子である。高分子量ポリ（アリーレンスルフィド）ポリマーは、極性の有機化合物／促進剤の混合物中に置かれると二つの相を形成し易い。高分子量のポリ（アリーレンスルフィド）ポリマーは、より高濃度の下部液相の形成を齎らす原因となる；即ち、高分子量のポリマーは、上相中の極性有機化合物／促進剤の混合物の容積に関して相対的に極性有機化合物／促進剤の混合物の少ない容積で存在する。

【0008】使用される促進剤のタイプと量が二つの相の形成に影響する。若しも促進剤として水を使用するならば、一般に大量の水の添加は二つの相の形成を助ける。若しも水とアルカリ金属カルボン酸塩のような別の

促進剤との両方が存在するならば、第二の促進剤が存在しない時よりも二つの相の形成を齎らすのに要する水の量は少ない。或る種のアルカリ金属カルボン酸塩、特に安息香酸リチウムは全く水が存在しなくても二つの相の形成を助ける。

【0009】二つの相の形成は、同じく温度によっても影響を受ける。温度が高いと極性の有機化合物中への固体ポリマーの溶解を助けるが、温度が低いと二つの相の形成を助けるように見える。温度は、使用する圧力において、極性の有機化合物および／または促進剤、ポリマー、オリゴマー及び不純物が分解または蒸発する温度以下に留どめるべきである。一般に、約200～300℃、好ましくは、220～280℃、最も好ましくは230～270℃の範囲の温度が使用される。

【0010】本発明で有用なポリ（アリーレンスルフィド）ポリマーは、当該技術に通常の熟練度を有する人々に周知の如何なる方法によっても造ることができる。

【0011】本発明で有用なポリ（アリーレンスルフィド）ポリマーは、米国特許第3,919,177号、同第3,354,129号、同第4,038,261号、同第4,038,262号、同第4,116,947号、同第4,282,347号および同第4,350,810号各明細書に従って調製されるような物である。ポリ（アリーレンスルフィド）ポリマーは、一般にジハロ置換の芳香族化合物、硫黄源および極性の有機化合物から成る反応物を重合条件下に接触させることによって調製される。初期に比較的高い分子量に重合されたようなポリマーは、同じくアルカリ金属カルボン酸塩又は他の分子量調節剤および／またはポリハロ芳香族化合物を重合中に使用した時にも調製することができる。

【0012】本発明の目的にとって適当なポリ（アリーレンスルフィド）ポリマーの特定の例は、ポリ（2,4-トルエンスルフィド）、ポリ（4,4'-ビフェニレンスルフィド）及びポリ（フェニレンスルフィド）である。その利用性と望ましい性質（例えば、高い耐薬品性、難燃性、高い強度と硬度）の故に、ポリ（フェニレンスルフィド）が現在好ましいポリ（アリーレンスルフィド）である。

【0013】ポリマーの主鎖の中に、スルホン、スルホキシド、ケトン、エーテル、ビフェニル等の他の原子団を含むポリ（アリーレンスルフィド）ポリマーを使用することも同様に本発明の範囲内にある。

【0014】本発明で比較的高分子量のポリ（アリーレンスルフィド）を使用するのが好ましいけれども、ポリ（アリーレンスルフィド）ポリマーは比較的高分子量の物か、又は比較的低分子量の物のいずれかであることができる。

【0015】ポリ（アリーレンスルフィド）は、米国特許第3,919,177号明細書に記述された方法によって、又は高分子量のポリ（アリーレンスルフィド）ポ

リマーを製造する当該技術に熟練した人々に周知の如何なる方法によっても、最初から比較的高分子量に重合させることが出来る。本発明の中で使用するのに好ましい高分子量のポリ（アリーレンスルフィド）はポリ（フェニレンスルフィド）である。高分子量のポリ（フェニレンスルフィド）の熔融流量は、一般に約3,000g/10分以下である。

【0016】比較的低分子量のポリ（アリーレンスルフィド）は、米国特許第3,354,129号明細書の方法によって調製することが出来るが、比較的低分子量のポリ（アリーレンスルフィド）を製造する他の如何なる方法も許容できる。好ましい比較的低分子量のポリ（アリーレンスルフィド）はポリ（フェニレンスルフィド）である。比較的低分子量のポリ（フェニレンスルフィド）の熔融流量は、一般に約3,000g/10分～約30,000g/10分の範囲である。

【0017】本発明で有用な極性の有機化合物は、ポリ（アリーレンスルフィド）ポリマー、オリゴマー及び不純物が可溶であるような物質である。極性の有機化合物は水と混和性の有る物か、および／またはそれ自身で、又は相分離を促進する為に用いられるアルカリ金属カルボン酸塩又はアルカリ金属ハロゲン化物の為に水と混合した時に溶剤であるような物でなければならない。極性の有機化合物は、重合中に副産物として生成するアルカリ金属ハロゲン化物に対して溶剤である必要は無い。極性の有機化合物は、本発明に用いられる圧力と温度に於いて液体であるように選ぶべきである。

【0018】適当な極性の有機化合物には、ラクタム等の有機アミド；高沸点のアルコール；エーテル；ケトン；及びスルホンを含む。差し当たって、極性の有機化合物として有機アミドを使用するのが好ましい。適当な有機アミドは、N, N' - エチレンジピロリドン、N - メチル - 2 - ピロリドン（NMP）、N - メチル - カプロラクタム、N - エチル - カプロラクタム、カプロラクタム、ピロリドン、1, 3 - ジメチル - 2 - イミダゾリジノン、テトラメチル尿素、ヘキサメチルホスホルアミド、及びN, N' - ジメチルアセトアミドであるが、これらに限定されない。差し当たり、極性の有機化合物としてNMPを使用するのが最も好ましい。

【0019】極性の有機化合物の量は、結果として溶液の形成を齎らすに足る任意の量であって良い。換言すると、ポリ（アリーレンスルフィド）ポリマー、オリゴマー、不純物を溶解させるのに十分な量の極性の有機化合物が存在しなければならない。一般に、この量はポリマー中の硫黄の1モル当たり極性の有機化合物が2:1～25:1モルの範囲にあるだろう。極性の有機化合物の1モル当たりポリマー中の硫黄が約0.5モル以上のポリマー濃度では、一般に二つの容易に分離できる相を形成するのは比較的困難である。

【0020】若しも促進剤として水を使用するならば、

使用する水の量は、一般に二つの相の形成を助けるのに必要な量となるだろう。前にも述べたように、使用する水の量は、本発明に従って処理されるポリ（アリーレンスルフィド）の分子量、極性の有機化合物中のポリ（アリーレンスルフィド）溶液の温度、極性の有機化合物中のポリマーの濃度、及び他の促進剤化合物の存在の有無などの他の要因に応じて変動するだろう。広く言えば、その量はポリマー中の硫黄の1モル当たり約0.2モルから約10モルの水となるだろう。

【0021】本発明のプロセスに使用できるアルカリ金属カルボン酸塩は、式 $R'CO_2M$ によって表わすことができる。但し、上の式で、 R' はアルキル、シクロアルキル、アリール及びその組み合わせであるアルキール、アラルキル等から選ばれるヒドロカルビルラジカルである。該 R' に含まれる炭素原子の数は約1から約20の範囲内にあり、 M はリチウム、ナトリウム、カリウム、ルビジウムおよびセシウムから選ばれるアルカリ金属である。

【0022】本発明のプロセスの中で使用できる幾つかのアルカリ金属カルボン酸塩の例を挙げれば、酢酸リチウム、酢酸ナトリウム、酢酸カリウム、プロピオン酸リチウム、プロピオン酸ナトリウム、2 - メチルプロピオン酸リチウム、酪酸ルビジウム、吉草酸リチウム、吉草酸ナトリウム、ヘキサン酸セシウム、ヘプタン酸リチウム2 - メチルオクタン酸リチウム、ドデカン酸カリウム、4 - エチルテトラデカン酸ルビジウム、オクタデカン酸ナトリウム、ヘンエイコサン酸ナトリウム、シクロヘキサンカルボン酸リチウム、シクロドデカンカルボン酸セシウム、3 - メチルシクロペンタンカルボン酸ナトリウム、シクロヘキシル酢酸カリウム、安息香酸カリウム、安息香酸リチウム、安息香酸ナトリウム、*m* - トルイル酸カリウム、フェニル酢酸リチウム、4 - フェニルシクロヘキサンカルボン酸ナトリウム、*p* - トルイル酢酸カリウム、4 - エチルシクロヘキシル酢酸リチウム等及びその混合物である。

【0023】二つの相の形成を促進するのに足るアルカリ金属カルボン酸塩の任意の量を用いることができるけれども、アルカリ金属カルボン酸塩を水と一緒に使用する時は、ポリマー中の硫黄の1モル当たり約0.01モル～約2モルの範囲の量のアルカリ金属カルボン酸塩が一般に使用される。幾つかのアルカリ金属カルボン酸塩を促進剤として水無しで使用する時は、使用されるアルカリ金属カルボン酸塩の量は、同じく一般にポリマー中の硫黄の1モル当たり約0.01モル～約2モルの範囲のアルカリ金属カルボン酸塩になるだろう。

【0024】本発明で有用なアルカリ金属ハロゲン化物は、極性の有機化合物に可溶であるか又は極性の有機化合物と別の促進剤化合物の混合物の中で可溶にすることが出来るような物である。例えば、塩化リチウムは幾つかの極性の有機化合物、例えばNMPに可溶であるから

促進剤化合物として有用である。対照的に、塩化ナトリウムはNMPの中に入れても不溶性であり、従って促進剤としてはそれ自身だけでは有用ではない。

【0025】重合プロセスの間に、本発明で用いられる極性の有機化合物に不溶な副産物、例えばハロゲン化アルカリ金属の副産物が製造され得る。このような事情では、慣用の方法に従って一層容易に分離できる二つの別々の分離した相を形成する為には、ポリ（アリーレンスルフィド）重合の副産物として形成される不溶性のアルカリ金属ハロゲン化合物の大部分を除去するのが望ましい。

【0026】好ましくは、重合反応混合物は副産物のアルカリ金属ハロゲン化合物を除去するプロセスに掛けられる。例えば、アルカリ金属ハロゲン化合物は可溶であるが、しかし、ポリマーは不溶な化合物を用いてポリマー粒子を洗浄する等の方法が考えられる。例えば、塩化ナトリウム副産物は、米国特許第3,919,177号明細書に記述されたようにして製造されたポリ（フェニレンスルフィド）ポリマーから、水でポリマーを洗浄することによって除去することが出来る。

【0027】二つの相の分離を助ける為には、系が鎮静した静止状態にあることが好ましい。或る程度の攪拌は液相へのポリマーの初期の溶解を助けるように見えるが、攪拌は二つの相の分離を困難にする。このように、若しも攪拌を用いるならば、液相を分離しようと試みる前にそのような攪拌は止めるのが好ましい。

【0028】二つの液相は当該技術に通常の熟練度を持つ人々には公知の如何なる方法を用いても分離することができる。例えば、粘度、密度などに基づいて二つの相の間の境界面を検出する為の手段を含む混合機・沈降槽の装置（上相または下相のいずれでも希望する部分を取り出す為のポートを備えた）の中で上相から下相を分離することができる。

【0029】分離したら、高分子量ポリマーを含有する下相はポリマーを回収する為のプロセスに掛けることが出来る；又は、下相に追加の極性の有機化合物と随意的には追加の促進剤を添加して二つの新しい相を形成させることが出来る。このようにして、高分子量のポリマーは繰り返し抽出に掛けて希望する限りの又は実施可能な限り多くの低分子量フラクションを除去することが出来る。

【0030】同様に、上相も低分子量ポリマーを回収する為のプロセスに掛けることが出来る；又は追加の極性の有機化合物と場合によって追加の促進剤を添加して二つの新しい相を形成することもできる。このようにして、選んだ相に就いて発明のプロセスを繰り返すことによって希望する分子量と分子量分布を持つポリマーを回収することが出来る。

【0031】ポリ（アリーレンスルフィド）ポリマーは下部液相から任意の適当な方法によって回収することが

出来る。例えば、極性の有機化合物／促進剤の混合物を蒸発するか、又は極性の有機化合物／促進剤の混合物中でポリマーが固化する点まで温度を下げ、固体のポリマーを濾過または遠心分離によって回収する等の方法で回収することができる。

【0032】本発明の方法によって製造されるポリマーは、生の俤（何も加えないで）使用するか又は各種の用途、例えば繊維、射出成型用のコンパウンド、又は繊維強化複合材料の製造に使用する為に種々の添加剤、充填剤（増量剤）、強化材と混合することが出来る。本発明によるポリマーは連続した長繊維で強化した複合材料の製造でポリマーマトリックスとして特に有用であることが見出だされた。

【0033】以下の実施例は、発明の例示を目的としたものであって、それによって発明を限定することを意味しない。

【0034】

【実施例】以下の実施例では、ポリ（フェニレンスルフィド）（略してPPS）の熔融流量は、ASTM D 1238-86、手順B・自動タイマーを用いた流量測定手順、5分間の予熱時間が使えるように修正したCondition 316/5.0の方法によって測定し、流量値は10分間当たりのグラム数（g/10分）で表示した。

【0035】ポリマーの分子量測定は、水素炎イオン化検出器を利用した高温ゲル透過クロマトグラフィー（GPC）装置を用いて行なった。PPSの分子量分布の測定は、220℃で1-クロロナフタレン溶液中で行なった。GPCの結果は、1モル当たりのグラム数（g/モル）の単位で表わした重量平均分子量（Mw）を用いて報告されている。標準校正物質にはポリスチレンを使用した。

【0036】ポリマーの熱転移はデータステーションを備えたPerkin-Elmer DSC-7の上で示差走査型熱量分析（DSC）によって測定した。ポリマーのガラス転移温度（T_g）、ガラスからの結晶化温度（T_{cc}）及び融点（T_m）は、窒素雰囲気中で20℃/分の加熱速度で測定した。メルト（溶融体）からの結晶化温度（T_{mc}）は、サンプルを320℃まで加熱し、5分間その温度に保ち、次にサンプルを20℃/分の割合で冷却することによって測定した。

【0037】小規模の分別（フラクションネーション）実験はガラス反応器の中で行なった。各実験とも、ガラス反応器の内容物は加熱期間中は磁気攪拌子（マグネチックスターラー）を用いて攪拌した。加熱速度は、200℃と265℃の間では約1.4℃/分とした。ひと度、希望する温度に達したらスターラーの電源を切り、攪拌しない俤で観察および／または相の高さ測定を行なった。次に、攪拌を再び開始し、反応器を冷却した。

【0038】大規模のPPS分別実験は、アンカースタ

ーラー（馬蹄形の攪拌機）、頂部フラクションからアリコット（既知少量の試料）を取り出す為のディップ管、及び底部フラクションからアリコットを取り出す為の底部引取弁を備えた１リットル容の３１６ステンレス鋼製のオートクレーブの中で行なった。

【００３９】ＰＰＳの分別実験は、攪拌しながら所望の温度にオートクレーブの内容物を加熱し、攪拌を中止し、１０分間待ち、オートクレーブの頂部と底部からサンプル溶液を集める（約７５ｍＬ）ことによって行なった。

【００４０】

【実施例Ⅰ】Ｎ－メチル－２－ピロリドン（ＮＭＰ）、*p*－ジクロロベンゼン（ＤＣＢ）及び水が観測されたＰＰＳの融点（ $T_{m. ob}$ ）と観測されたメルトからの結晶化温度（ $T_{mc. ob}$ ）に与える効果を決定する為

に、小さなガラス反応器の実験を行なった。観測された転移点に対する此の実施例の中の温度値は、ＤＳＣによって測定された値と区別する為に特別な名称で与えられている。この実施例と後の実施例の中で用いたＰＰＳのサンプルは、ＰＰＳ－Ａと名付けられ、重合調節剤として酢酸ナトリウムを用いて製造したものである。ＰＰＳ－Ａの熔融流量は１８８ｇ／１０分であった。

【００４１】ガラス反応器による実験の結果は表Ⅰに要約されている。ＮＭＰとＤＣＢの両方の量を増加すると、純粋なＰＰＳの値から得られるＰＰＳの $T_{m. ob}$ と $T_{mc. ob}$ の値は減少する。水は融点と結晶化温度には殆ど影響しない。二つのポリマーの熱転移に与えるＮＭＰの効果は図１にもっと明瞭に示されている。

【００４２】

表 Ⅰ

ＰＰＳの融点と結晶化温度の変化

試料 番号	NMP. モル比 ^a	DCB. モル比 ^a	H ₂ O. モル比 ^a	$T_{m. ob}$ ℃	$T_{mc. ob}$ ℃
1	0.00	—	—	287	259
2	0.125	—	—	276	248
3	0.298	—	—	266	241
4	3.00	—	—	234	202
5	3.88	—	—	230	190
6	—	0.00	—	290	256
7	—	0.11	—	283	252
8	—	0.23	—	274	244
9	—	0.46	—	258	228
10	—	—	0.12	290	258
11	—	—	0.22	291	257
12	—	—	0.55	288	256

傍注) a PPSの熔融流量＝１８８ｇ／１０分

b PPSの反復単位１．００モル当たりのモル比

【００４３】

【実施例Ⅱ】ＮＭＰとＮＭＰ／水の混合物への幾つかの塩の溶解性を決定する為に別の一組の小さなガラス反応器の実験を行なった。水、塩類、及びＮＭＰの相対的な量はＮＭＰを１モルとする正規化したモル比で表わされている。溶解度は肉眼で判定した。

【００４４】試験条件で観察された溶解度を表Ⅱに掲載する。酢酸リチウム（ $LiOAc$ ）と安息香酸リチウム（ $LiOBz$ ）は純粋なＮＭＰに容易に溶解し、それらを溶

解する為に少しの水も要らなかった。酢酸ナトリウム（ $NaOAc$ ）は２６５℃の温度に達する迄は目に見えて溶解するようには思われなかった。水が同じく存在した時は、 $NaOAc$ は２１５℃と２６５℃の間の温度でＮＭＰに対する溶解度は確かに増加したが、それでも全部の $NaOAc$ は溶解しなかった。安息香酸ナトリウム（ $NaOBz$ ）は２０９℃でＮＭＰ（試料１７）に溶解した。しかし、もっと温度が高くなると固体の沈澱を生じた。塩化ナトリウム（ $NaCl$ ）は、 $NaCl$ ：ＮＭＰのモル比が０．００１４３の時でもＮＭＰと水には殆ど溶けなかった。

【００４５】

表 I I
塩類の溶解度

試料 番号	H ₂ O モル比*	塩類の モル比*	塩類	温度 ℃	観測された 溶解度
1 3	—	0.086	NaOAc	265	極く僅か
1 4	0.286	0.083	NaOAc	215~265	全部は溶けず
1 5	—	0.086	LiOAc	208	全部溶解
1 6	0.286	0.086	LiOAc	150	全部溶解
1 7	—	0.086	NaOBz	209	全部溶解
1 8	—	0.086	LiOBz	100	全部溶解
1 9	0.286	0.286	NaCl	265	全く溶けず
2 0	0.286	0.017	NaCl	265	全く溶けず
2 1	0.286	0.00286	NaCl	265	少量
2 2	0.286	0.00143	NaCl	265	少量

傍注) * NMP 1.00モル当たりのモル比

【0046】

【実施例III】この実施例は、相分離を制御する要因とPPS、NMP、水および塩類の混合物中のPPSの分布を制御する要因を検討する。下部のポリマー-リッチな相の容積は混合物の組成に依存して変化するから、相の特徴を265℃で観測された相分離の量で表示した。PPSの1.15g/mLの溶融体密度を用いて(ASTM D 1238-86の方法によって測定)、真の溶融ポリマー相に対する理論的に最小の下部相の容積で近似させた。若しも下部相の容積が此の理論値と等しかったならば、これは100パーセントの相分離を表わした。若しも液体-液体の相分離が起こらなかったならば、これは0パーセントの相分離を構成した。相分離のデータはPPS-Aを用いて小さなガラス反応器の中で決定し、結果は三成分相のダイアグラムとして表わされている。

【0047】添加した塩の不在下に観測された相分離は図2に示されている。図3~6は添加した酢酸ナトリウム、安息香酸ナトリウム、安息香酸リチウム、酢酸リチウム(添加量は総てPPSの反復単位1モル当たり0.3モル水準とした)が相分離に与えた効果を示している。

【0048】

【実施例IV】この実施例はNMPおよび水システムの中での相分離に与えるPPSの分子量の効果を実証する。異なる分子量を持つ三つのPPSサンプルを小さなガラス反応器の実験に使用した。PPS-A(溶融流量=188g/10分)は実施例Iの中に記述した。PPS-Bは、Phillips 66 CompanyからV-1として市販され、重合調節剤無しで造られた低分子量、線状の(直鎖の)、商業製品のサンプルであった(Mwは約20,000g/モル)。PPS-Cは重合度が約13で分子量が約1400g/モルの物であつ

た。

【0049】PPSの相分離の挙動は、小さなガラス反応器の中で265℃で測定した。この実施例の中でPPS、NMP、水の相対的な量は、研究したポリマー中のPPSの繰返し単位のモル数に対して規格化したモル比で表わされている。この特定の実施例では、NMPとPPS繰返し単位のモル比は一定に保ち(PPS繰返し単位=1.00、NMP=3.50)、PPS繰返し単位に対する水のモル比は0.0から約5.0迄に変化させた。結果(図7を参照)は、PPSの分子量が増加するにつれて相分離を生じさせるのに必要な水は少なくて済むことを示している。

【0050】

【実施例V】相分離に与えるPPS分子量の効果を研究する別の実施例では、異なる分子量を持つ四つのPPSサンプルの一群を小さなガラス反応器の中でNMPと種々の量の水の中に溶解した。PPSサンプルは、高温GPCを用いて測定した重量平均分子量が20,000、36,000、66,000、78,000g/モルの物であった。

【0051】各成分がPPS繰返し単位=1.33モルとした場合、PPS=1.00モル、NMP=3.50モル、水=0.9モルのモル比を持つPPS、NMP、水の混合物に就いて観測した相分離の量を265℃で測定した。図8に示されるように、相分離の量は添加した水の量が増加するにつれてPPSの分子量の高いもの程増加した。水の添加水準が最低(0.9)の時は総てのPPSサンプルに関して殆ど相分離は起こらなかった点に注目されたい。

【0052】

【実施例VI】この実施例では、相分離に及ぼすPPS濃度の強い影響を示す。NMP-水の混合物中のPPS-

Aの種々の量（NMP：水のモル比は3.5／1で一定）を小さなガラス反応器の中で265℃で肉眼観察した。結果（図9）はPPSのモル分率が増すにつれて相分離が減少することを示す。

【0053】

【実施例VII】この実施例はPPSの相分離に与える溶液温度の効果を実証する。PPS-A、NMP、水の幾つかの混合物の観測された相分離の量を幾つかの異なる温度で測定した。図10に示される如く、一定のPPS／NMP／水の組成の場合に相分離度は溶液の温度の減少に従って増加する。

【0054】

【実施例VIII】塩類の無添加で水含量を変えた時のPPS-NMP-水相組成物に与える効果を示す為に溶液の分別実験を1リットル容のオートクレーブの中で実施した。サンプル混合物23と24は、1.0モルのPPS-D、3.50モルのNMP、2.00モルの水（混合物23の場合）又は3.00モルの水（混合物24の場合）（各成分の量はPPS繰り返し単位の1モルに対する相対的なモル比で表示した）を用いて調製した。PPS-Dは重合調節剤として酢酸ナトリウムを用いて製造し、水で急冷して回収した物で、その熔融流量は248g／10分であった。

【0055】PPS、NMP、水から成る組成物を、反応混合物に200psiの窒素を加圧して脱酸素し、そ

の後圧力を解放した。反応混合物を室温で全部で3回の加圧／放出のサイクルに掛けた。緩やかに攪拌しながら反応混合物を265℃に加熱した。265℃で30分経過した時に、攪拌を一旦停止し、分散した液体層を二つの別々の相に鎮静状態に凝集させた。オートクレーブの頂部空間を、次に追加の50psiの窒素ガスで加圧した。

【0056】オートクレーブは上部液相に届くだけの長さを持つディップ管を備えていた。このディップ管を小さな加熱したサンプル採集容器に接続した。鎮静した液体混合物からサンプルを上相のサンプル容器に制御しながら採取する為に高温弁を使用した。同様に、下相からのサンプルはオートクレーブの底部にあるポートに接続された高温弁を開いて採取した。下相のサンプル弁を小さな加熱した採集容器に接続した。

【0057】上部液相と下部液相から採取したサンプルの分析結果を表IIIに示す。PPSの大部分は下部液相に存在し、比較的少量のPPSだけが上部液相に存在する。サンプル23のPPSの繰り返し単位1モル当たり2.0モルの水の水準からサンプル24のPPS繰り返し単位1モル当たり3.0モルの水の水準に増加すると、下部液相に存在するPPSの量が増加する。水に対するNMPの比は各混合物の両方の相で略同じである。

【0058】

表 III
PPSの分別実験

試料番号	2 3	2 4		
<u>反応器の装入*</u>				
P P S, モル比	1. 0 0	1. 0 0		
N M P, モル比	3. 5 0	3. 5 0		
H ₂ O, モル比	2. 0 0	3. 0 0		
<u>上部相</u>	<u>重量%</u>	<u>モル分率</u>	<u>重量%</u>	<u>モル分率</u>
P P S	4. 048	0. 027	2. 612	0. 016
N M P	88. 132	0. 653	85. 490	0. 557
H ₂ O	7. 820	0. 319	11. 898	0. 427
<u>下部相</u>				
P P S	41. 705	0. 329	51. 658	0. 395
N M P	53. 929	0. 464	42. 978	0. 359
H ₂ O	4. 366	0. 207	5. 364	0. 246

傍注) * 装入量はPPSの繰り返し単位のモルに対するモル比で表示。

【0059】サンプル23の上部液相からのPPSのGPC分析は、PPSが低分子量の物質であることを示した。溶剤分別によってPPSは下部液相中の高分子量PPSと上部液相中の低分子量PPSに分離される。

【0060】

【実施例IX】PPS-NMP-H₂O混合物の液相組成に与える添加カルボン酸塩の効果を実証する為に別の溶液分別実験を行なった。混合物25は、1.0モルのPPS-D、3.5モルのNMP、1.33モルの水、及び0.30モルの酢酸ナトリウムから調製した（各成分の単位はポリマー中のPPSの繰り返し単位を1モルとした相対的なモル比で表示）。

【0061】PPS、NMP、水、酢酸ナトリウムの混合物を1リットル容のオートクレーブに装入した。NMP/水の溶剤系へのPPSと酢酸ナトリウムの溶解は実施例VIIIに記述した手順に従って行なった。二つの液相のサンプルは実施例VIIIに記述したようにして得た。

【0062】表IVは混合物25の二つの液相から265℃で採取したサンプルの分析結果を示す。酢酸ナトリウムの存在は、下相に大量のPPSが比較的少量の水と共に存在する形で上相と下相の二つの液相を形成する結果となった。酢酸ナトリウムの約2/3は上相に存在した。

【0063】

表 IV
PPSの分別

試料番号

25

反応器の装入量^a

PPS, モル比	1.00
NMP, モル比	3.50
H ₂ O, モル比	1.33
NaOAc, モル比	0.30

<u>上部液相</u>	<u>重量%</u>	<u>モル分率^b</u>
PPS	3.063	0.024
NMP	83.970	0.721
H ₂ O	5.388	0.255
酢酸ナトリウム	7.579

下部液相

PPS	37.146	0.315
NMP	56.758	0.526
H ₂ O	3.126	0.159
酢酸ナトリウム	2.970

傍注) a 量はPPSの繰り返し単位を1モルとしたモル比で表示。

b 酢酸ナトリウムはモル分率の計算には含まれないので、必要であればポリマーの繰り返し単位1モル当たり0.30モルの酢酸ナトリウムを含むPPS/NMP/H₂O混合物に就いて三成分系のダイアグラムにプロットすることができるだろう。

【0064】

【実施例X】この実施例は、NMP、水および酢酸ナトリウムを用いて二相溶液条件に掛けた時の回収PPSサンプルと、PPS、NMP、水、酢酸ナトリウム及び副産物の塩化ナトリウムから成る最終重合混合物の間の相分離の差異を実証する。サンプル26は1リットル容のオートクレーブの中で調製した最終PPS重合混合物であった。オートクレーブに1.0モルの水酸化ナトリウム、1.01モルの水酸化ナトリウム、2.5モルのNM

P、0.30モルの酢酸ナトリウムを装入した。オートクレーブを窒素でフラッシュし、それから総ての弁を閉じた。加熱は電気炉を用いて行なった。温度が151℃に達した時に、脱水コンデンサー行きの弁を開けた。脱水を援助する為にオートクレーブの上部空間から窒素の緩やかな流れを一掃した。オートクレーブの内容物が158℃に達した時に凝縮液の最初の一滴を受けた。35.41グラムの凝縮液が捕集された。オートクレーブの内容物が204℃に達した時に脱水を終結した。脱水が完了した後、1.01モルのp-ジクロロベンゼンと1.0モルのNMPをオートクレーブに装入した。次いで、重合混合物を1時間で235℃に加熱し、次ぎに3

時間で265℃まで加熱した。265℃で3時間の保持期間が終わった時に、攪拌機を停止し、鎮静状態に10分間置いた。反応混合物のサンプルを実施例VIIIに記述したのと同じようにして取り出した。二つの相の分析(表V)から、上部相はサンプル25の時よりも多い量のPPSを含んで居ることが分かった。オートクレーブの上部相と下部相から取ったPPSに就いて類似のGPC結果が得られた。重合の副産物である塩化ナトリウムの存在は、本質的に塩化ナトリウム不含のPPS二相溶液系から観察されたような奇麗な相分離を妨げることは明らかである。

【0065】

表 V
重合混合物の分別

試料番号	26	
上部液相	重量%	モル分率 ^a
PPS	10.610	0.085
NMP	77.634	0.679
H ₂ O	4.903	0.236
酢酸ナトリウム	6.853
下部液相		
PPS	28.780	0.241
NMP	62.782	0.574
H ₂ O	3.661	0.184
酢酸ナトリウム	4.776

傍注)^a 何等の分離または精製も行なわないPPS重合の終点の混合物。

^b 計算したモル分率には酢酸ナトリウムは含まれない。

【0066】

【実施例XI】安息香酸リチウムの存在で水を添加しない時のPPSとNMPの相分離を示す為に別の溶液分別実験を行なった。サンプル27は1リットル容のオートクレーブの中で、1.0モルのPPS-D、3.50モルのNMP、0.75モルの安息香酸リチウム(各モル数はポリマー中のPPS繰返し単位のモル数を1とした場合

の相対的なモル比で表示した)から調製した。この混合物を265℃に加熱し、二つの液相に分離するのを観察した。両方の液相から実施例VIIIの場合と同じようにサンプルを採取し、分析した。

【0067】分析の結果を表VIに要約する。大部分のPPSは下部液相に存在し、大部分のカルボン酸塩は上部液相に存在した。若しも安息香酸リチウムを使用すれば、水が存在しなくてもPPSの分別を行なうことができる。

【0068】

表 V I
PPSの分別

試料番号	27	
<u>反応器の装入量^a</u>		
PPS, モル比	1.0	
NMP, モル比	3.50	
H ₂ O, モル比	0.0	
LiOBz, モル比	0.75	
<u>上部液相</u>	<u>重量%</u>	<u>モル分率^a</u>
PPS	6.117	0.072
NMP	72.058	0.928
H ₂ O	0.0	0.0
LiOBz	21.825
<u>下部液相</u>		
PPS	38.008	0.408
NMP	50.554	0.592
H ₂ O	0.0	0.0
LiOBz	11.438

傍注) ^a 量はPPSに対するモル比。

^b 安息香酸リチウムは計算されたモル比には含まれないので、必要があればポリマー中のPPS繰り返し単位の1モル当たり0.75モルの安息香酸リチウムを含むPPS/NMP/H₂O混合物に対して三成分系のダイヤグラムにプロットすることができる。

【0069】

【実施例XII】この実施例は、溶液分別したPPSの熱転移に及ぼす酸処理の効果を実証する。Phillips 66 Company 製品の溶融流量が170g/10分の高分子量の線状のPPS樹脂を出発ポリマーとして使用した(サンプル28と名付ける)。ポリマー中のPPSの繰り返し単位1.0モル当たり7.55モルのNMPと3.13モルの水から成るNMP/水の混合物にポリマーを溶解することによってポリマーサンプル28を溶液分別した。PPS/NMP/水の反応混合物をオートクレーブに装入し、脱酸素し、265℃に加熱した。温度が265℃に達したら、攪拌を停止し、二つの液相を凝集させた。ポリマーリッチの下部液相からポリ

マーを集め、蒸留水で洗浄して残っているNMPを除去した。この溶液分別から得られた生成物(サンプル29と名付ける)の溶融流量は69g/10分であった。サンプル29の500グラムを10グラムの氷酢酸を含む蒸留水3500グラムに分散することによって、サンプル29の一部を酸処理に掛けた。この反応混合物をオートクレーブに装入し、脱酸素し、225℃に加熱した。混合物を225℃に45分間保ち、次いで冷却した。濾過してポリマーを回収し、熱蒸留水で3回リンスした。この酸処理の生成物をサンプル30と名付けた。

【0070】これらの三つのサンプルのDSC(示差走査型熱量計)熱転移を表VIIに要約する。溶液分別とその後のポリマーサンプル28の酸処理は、ガラス転移点(T_g)に僅かの増加、結晶融点(T_m)に増加、そして分別したサンプル29の高いT_mcと低いT_ccによって示されるように急速な結晶化速度と、分別し酸処理したサンプル30の遥かに急速な結晶化速度を齎らす。

【0071】

表 V I I
P P S 分別と酸処理

試料番号	2 8	2 9	3 0
			分別し酸処理
型	親ポリマー	分別ポリマー	したポリマー
溶融流量, g/10分	1 7 0	6 9	8 2
T _g , °C	9 2	9 3	9 4
T _{cc} , °C	1 5 2	1 4 3	1 2 8
T _m , °C	2 8 0	2 8 9	2 9 0
T _{mc} , °C	1 9 5	2 0 8	2 2 8

【0072】

【実施例XIII】この実施例は高分子量のPPSポリマーを分別し、本質的に酸処理に対して不活性な物質を製造できることを示す。酸処理するとPPSの熱転移に変化を生じることを示す為に高分子量の出発PPSポリマー、サンプル31を酸処理した。酸処理する前に35g/10分の溶融流量を持っていたサンプル31を、実施例XIIでサンプル30に就いて記述したのと同じように0.3重量パーセントの酢酸で225℃で45分間酸処理した時は、生成物のサンプル32は46g/10分の溶融流量を持っていた。サンプル31の対応する熱転移とは相対的にサンプル32ではT_{cc}が減少し、T_{mc}が増加したが、このことはポリマーの結晶化速度が増加したことを示す。

【0073】38g/10分の溶融流量を持つ別の高分子量のPPSポリマー、サンプル33を、実施例XIIの中でサンプル29の調製に就いて記述したのと類似の方法で溶液分別した。サンプル33の27.0グラムを687グラムのNMPと32.3グラムの蒸留水に溶解することによって、サンプル33を溶液分別した。この反応混合物をオートクレーブに装入し、脱酸素し、260℃に加熱した。温度が260℃に達したら攪拌を停止し、二つの液相を鎮静させた。鎮静状態で大凡そ7分置いた後に反応混合物を自然冷却させた。反応混合物の温度が

大凡そ90℃に達した時に、オートクレーブを開けてポリマーリッチの下部液相を集めた。残留するNMPを除去する為にポリマーリッチの液相を熱蒸留水で洗浄した。この溶液分別から得られたポリマー（サンプル34と名付ける）は7.7g/10分の溶融流量を持っていた。サンプル34の7.94グラムを2.00グラムの氷酢酸を含む蒸留水400.0グラムの中に分散することによって、サンプル34の一部を酸処理に掛けた。この反応混合物をオートクレーブに装入し、脱酸素し、次いで25分で235℃に加熱し、それから冷却した。濾過してポリマーを回収し、熱脱イオン水で3回リンスした。この酸処理の生成物をサンプル35と名付けた。サンプル35の溶融流量は7.8g/10分であった。

【0074】表VIIIに示される如く、サンプル31のガラス転移温度と結晶融点は酸処理によっても有意的な変化を生じなかった。サンプル32に就いて観察されたT_{cc}の減少とT_{mc}の増加は、より急速な結晶化の特徴であった。それとは別に、酸処理を受けたサンプル35は、この酸処理がPPSの熱転移に変化を起こさせるには効果が無かったことを示している。サンプル34と35の熱転移を表VIIIに要約するが、これらの結果は酸処理を受けても熱転移には本質的に変化が無かったことを示している。

【0075】

表 V I I I
PPSの分別と酸洗浄

試料番号	3 1	3 2	3 3	3 4	3 5
型	粗	酸	粗	分別した	分別し酸処理
溶融流量 (g/10分)	ポリマー	処理	ポリマー	ポリマー	したポリマー
	35	46	38	7.7	7.8
T _g °C	95	93	95	96	97
T _{cc} °C	146	132	149	130	131
T _m °C	286	286	286	283	284
T _{mc} °C	214	232	211	214	217

【0076】

【実施例XIV】この実施例は本発明の方法に従って調製された二つのPPSサンプルを原料とした繊維・強化の複合材料の調製に就いて述べる。

【0077】最初に、サンプル29とサンプル30の一部を空気ミルの中で磨砕して、ポリマーの粒子サイズを減少した。サンプル29ポリマーとサンプル30ポリマーの各の一部475gを、2500gの蒸留水と3.0gの界面活性剤Neodol 91-6に懸濁して添加浴を形成した。ポリマーの各の一部175gを2650gの蒸留水と2.5gのNeodol 91-6に懸濁して主浴を形成した。Hercules AS-4炭素繊維、ロット748-4Kのトウを浴を通して大凡そ200g/トウの引っ張り応力で引っ張った。添加浴からメークアップ(補給)スラリーを15.3mL/分の割合で添加した。得られた1時のテープを添え継ぎし、固化して10時のテープを形成した。

【0078】10時のテープをシングルスリーブを持つKF-800離型(release)を有するPDPプレス金型を用いて、10" x 10"、14層の一方向積層板に積み重ねた。成型は329°C(625°F)の温度と200psiの圧力で20分間行ない、次ぎに積層板を10°C(50°F)の温度と250psiの圧力で冷圧し、冷却する迄その状態に保った。サンプル29と30のポリマーから成型した複合材料(夫れぞれ、AとBと名付ける)を機械的性質を評価する為に試験した。本発明のポリマーから調製された複合材料は、大凡そ0.6gの灰分含量と30~35g/10分の公称溶融流量を持つ分岐したポリ(フェニレンスルフィド)ポリマーから同じようにして調製したAC-40-60と名付けられた複合材料と比較した。結果は下の表IXに示す。

【0079】

表 I X

	複合材料A*		複合材料B*	AC-40-60*
縦方向の	強さ(ksi)	238.78	238.26	238
引っ張り	弾性率(msi)	13.50	13.13	17.8
(ASTM D3089)	伸び(%)	1.47	1.45 ^b
縦方向の	強さ(ksi)	207.78	219.78	229
曲げ	弾性率(msi)	14.92	15.16	15.6
(ASTM D790)	歪み(%)	1.36	1.42 ^b
	撓み(吋)	0.140	0.152	
横方向の	強さ(ksi)	9.14	10.46	4.2
引っ張り	弾性率(msi)	1.11	1.12	1.36
(ASTM D3039)	伸び(%)	0.83	0.99 ^b
横方向の	強さ(ksi)	14.54	17.54	6.4
曲げ	弾性率(msi)	0.65	0.69	1.09
(ASTM D790)	歪み(%)	1.41	1.66 ^b
	撓み(吋)	0.036	0.045 ^b
4-点剪断	強さ(ksi)	12.20	10.60	6.45
(ASTM D790)				

傍注)^a 表IXに注記する如く、分別したポリマーは縦方向の機械的の性質又は率(moduli)を損じること無しに実質的に改良された横方向の引っ張り、曲げ及び4-点剪断の性質を現わす。分別は性質の改善に最も顕著な効果を与え、酸洗浄と一緒に行った分別は極く僅かな改良を示すだけである。

^b 測定せず。

【0080】以上、本発明を例示の目的で詳細に記述してきたが、本発明がそれによって限定されることを意味するものではなく、寧ろ総ての変法と修正法が本発明の精神と技術的な権利範囲に包含されることを意図している。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の方法に使用される極性の有機化合物N-メチル-2-ピロリドンの量を変化させた時に、その量が得られるポリ(フェニレンスルフィド)ポリマーの融点(T_m)と溶融体の結晶化温度(T_mc)に与える効果をグラフに描いたものである。

【図2】本発明の方法の中で唯一の促進剤として水を用いた時に、N-メチル-2-ピロリドンに溶解したポリ(フェニレンスルフィド)ポリマーに就いて観察された相分離をグラフに描いたものである。

【図3】本発明の方法の中で促進剤として水と酢酸ナトリウムの組み合わせを用いた時に観察された相分離をグ

ラフに描いたものである。

【図4】本発明の方法の中で促進剤として水と安息香酸ナトリウムの組み合わせを用いた時に観察された相分離をグラフに描いたものである。

【図5】本発明の方法の中で促進剤として水と安息香酸リチウムの組み合わせを用いた時に観察された相分離をグラフに描いたものである。

【図6】本発明の方法の中で促進剤として水と酢酸リチウムの組み合わせを用いた時に観察された相分離をグラフに描いたものである。

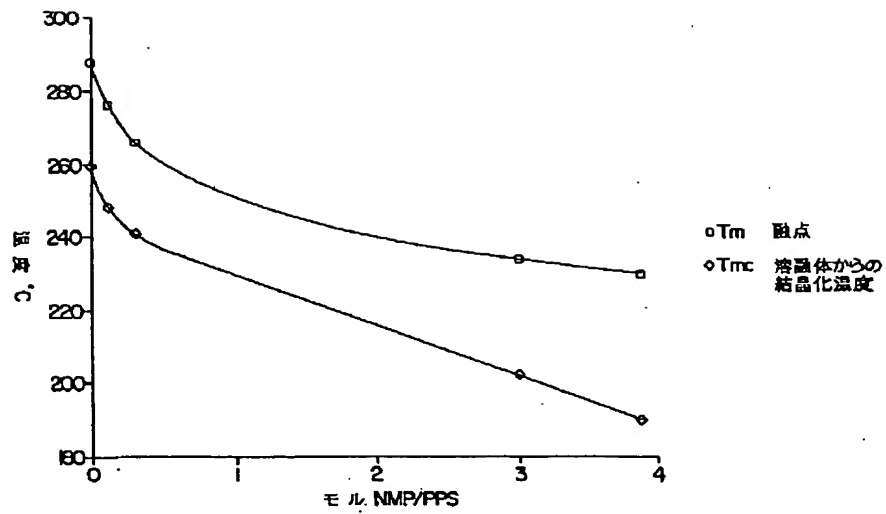
【図7】本発明の方法の中で促進剤として用いた水の量を変化させた時に、異なる分子量を有するポリ(フェニレンスルフィド)ポリマーに対して観察された相分離をグラフに描いたものである。

【図8】本発明の方法の中で促進剤として用いた水の量を変化させた時に、異なる分子量を有するポリ(フェニレンスルフィド)ポリマーに対して観察された相分離をグラフに描いたものである。

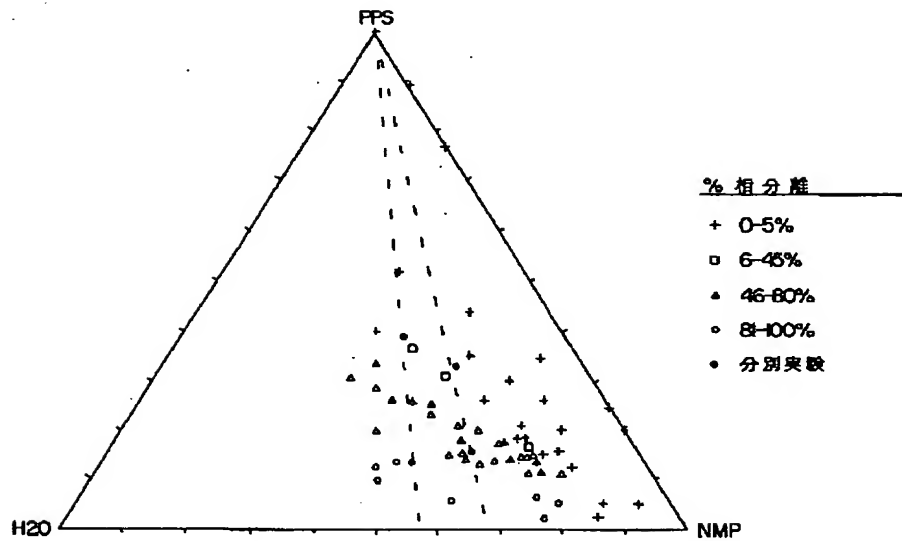
【図9】本発明の方法の中で極性の有機化合物に関してポリ(アリーレンスルフィド)ポリマーの量を変化させた時に観察された相分離をグラフに描いたものである。

【図10】本発明の方法の中で温度を変化させた時に観察された相分離をグラフに描いたものである。

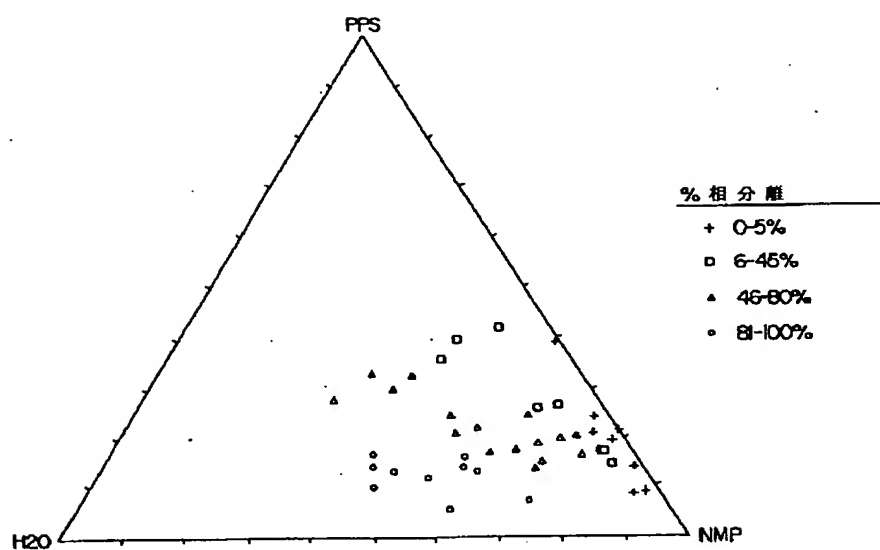
【図1】



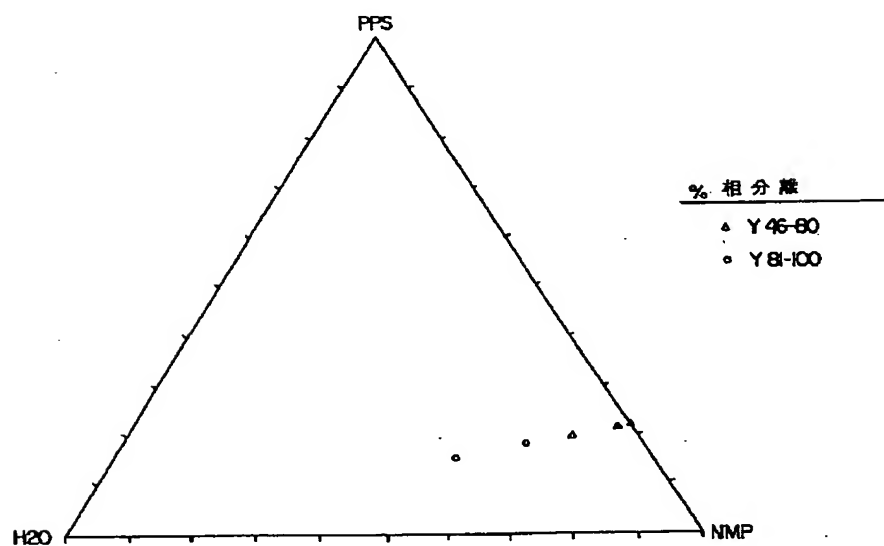
【図2】



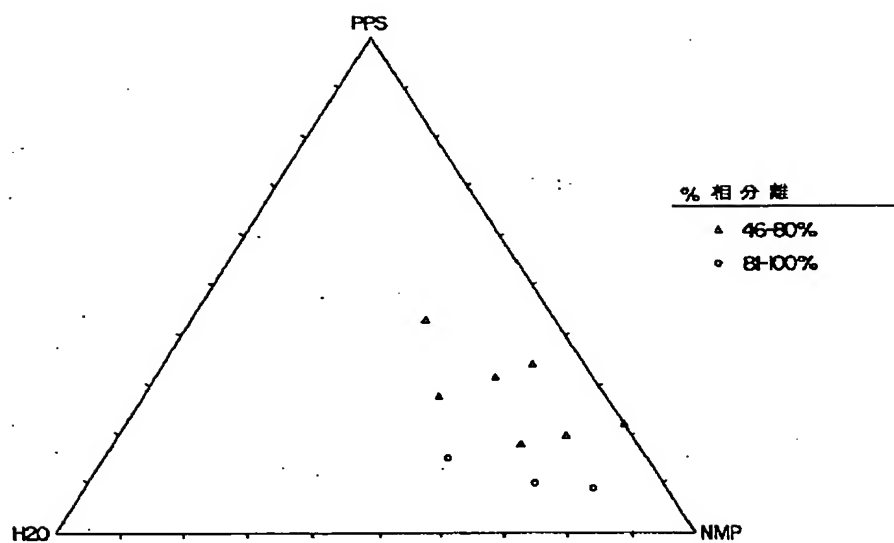
【図3】



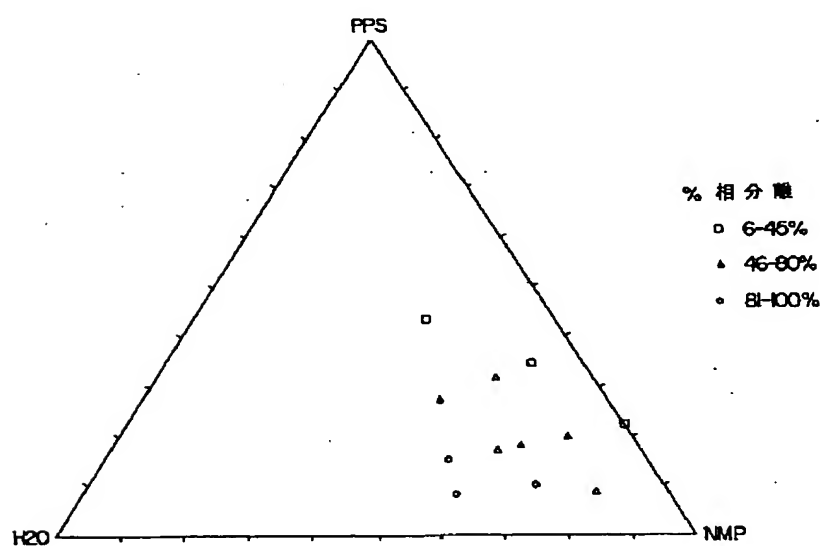
【図4】



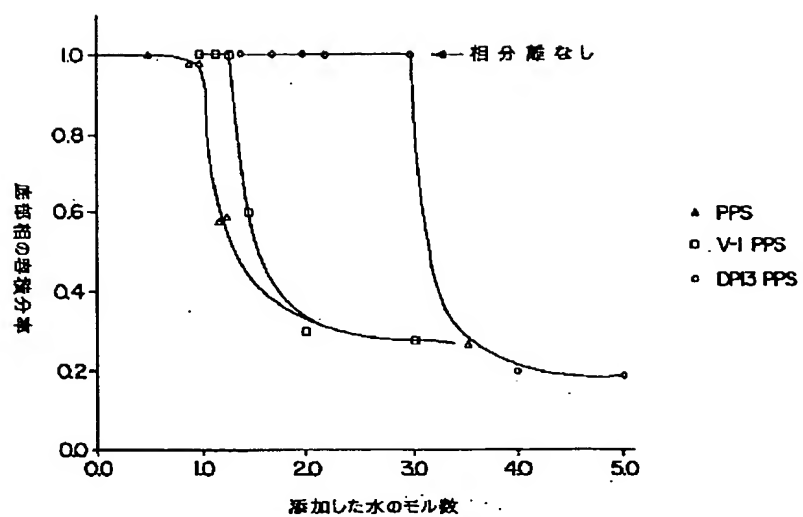
【図5】



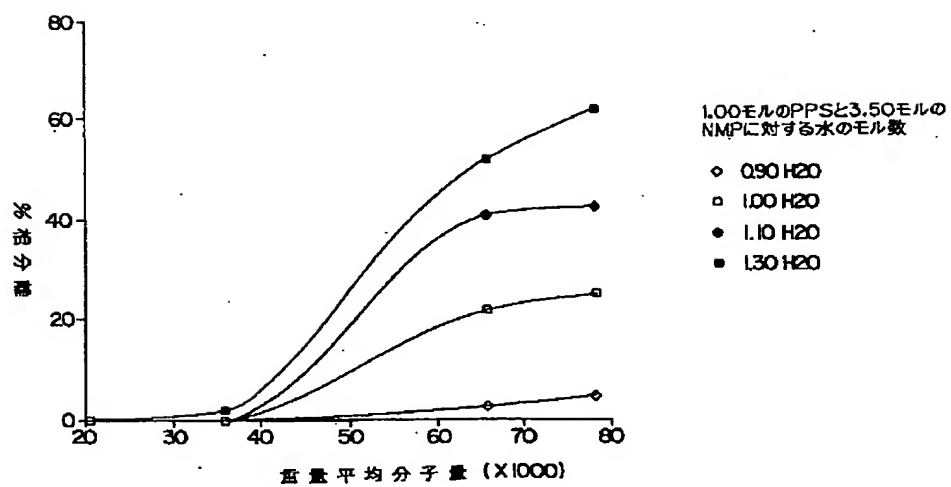
【図6】



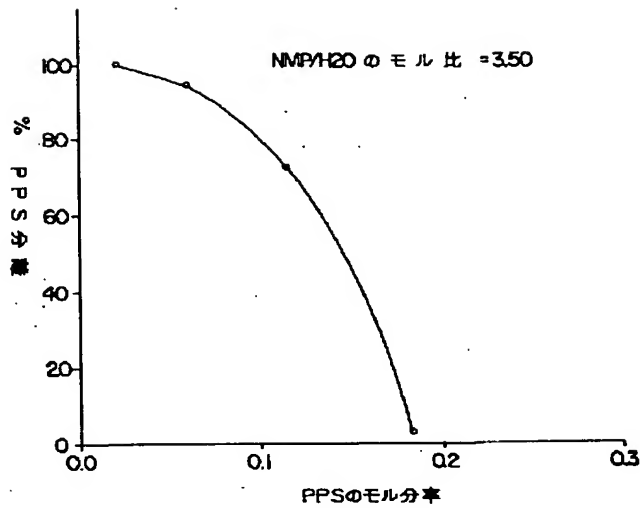
【図7】



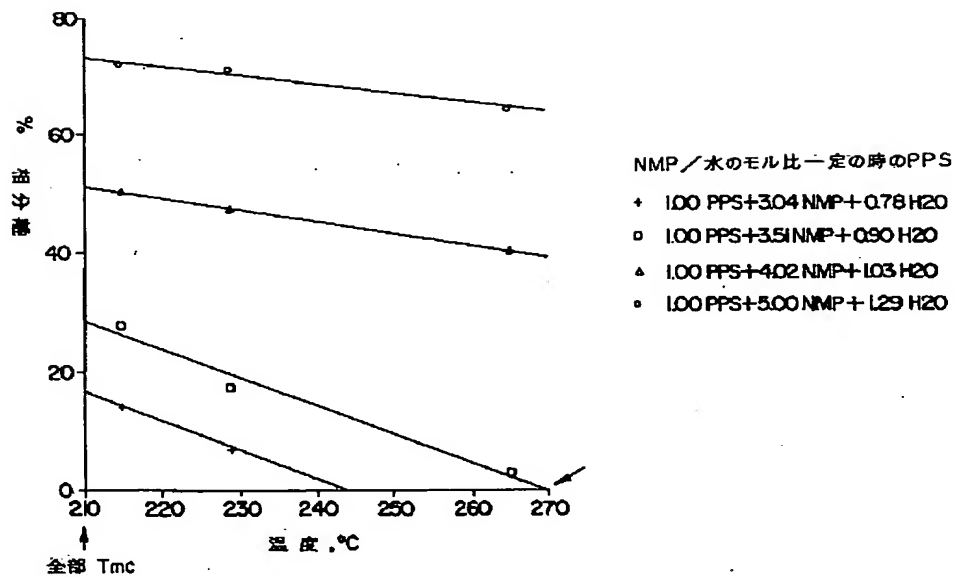
【図8】



【図9】



【図10】



フロントページの続き

(72)発明者 ランディー・エル・ヘーガンソン
アメリカ合衆国オクラホマ州74004, パー
トルズビル, ヤナ・マリオン 6 ディー
4 ピービー

(72)発明者 ジョン・フレデリック・ガイベル
アメリカ合衆国オクラホマ州74002, パー
トルズビル, マウンテン・ロード 2600
(72)発明者 カールトン・エドウィン・アッシュ
アメリカ合衆国オクラホマ州77479, シュ
ガーランド, ウィルキンス・クロッシング

【公報種別】特許法第17条の2の規定による補正の掲載

【部門区分】第3部門第3区分

【発行日】平成11年(1999)4月20日

【公開番号】特開平6-192422

【公開日】平成6年(1994)7月12日

【年通号数】公開特許公報6-1925

【出願番号】特願平5-259783

【国際特許分類第6版】

C08G 75/02 NTX

【F I】

C08G 75/02 NTX

【手続補正書】

【提出日】平成9年10月20日

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】特許請求の範囲

【補正方法】変更

【補正内容】

【特許請求の範囲】

【請求項1】 低分子量部分および高分子量部分を含むポリ(アリーレンスルフィド)ポリマーから低分子量部分を選択的に除去するための方法であって、

(a) 前記ポリ(アリーレンスルフィド)ポリマーと、極性有機化合物ならびに水、アルカリ金属塩およびそれらの混合物からなる群から選択される促進剤とを、前記低分子量部分の一部を含む余り濃厚ではないポリマー-欠乏の液相および前記ポリ(アリーレンスルフィド)ポリマー中の高分子量部分を本質的にすべてを含む一層濃厚なポリマー-リッチの液相を形成するに足る温度で接触させること、ここで、当該促進剤は前記極性の有機化合物に可溶性である；

(b) 前記ポリマー-欠乏の相を前記ポリマー-リッチな相から分離し、そのようにして前記ポリマー-欠乏の相を除去すること；そして

(c) 前記ポリマー-リッチな相から前記ポリマー中の前記高分子量部分を回収すること；の各段階から成る、上記方法。

【請求項2】 前記ポリ(アリーレンスルフィド)ポリマーがポリ(フェニレンスルフィド)である請求項1記載の方法。

【請求項3】 低分子量部分および高分子量部分を含む前記ポリ(アリーレンスルフィド)ポリマーがASTM D-1238、条件315/5に従って測定した時に、約30.00g/10分より低い熔融流量を有する請求項2記載の方法。

【請求項4】 前記促進剤が水から成り、そして前記水対前記ポリ(アリーレンスルフィド)ポリマー中の硫黄のモル数のモル比が約0.2:1~約1.0:1の範囲に

ある請求項2に記載の方法。

【請求項5】 前記促進剤が前記ポリ(アリーレンスルフィド)ポリマー中の硫黄の1モル当たり約0.01モル~約2モルの範囲の量で存在するアルカリ金属カルボン酸塩から成る請求項4に記載の方法。

【請求項6】 段階(a)の前記温度が約200℃~約300℃の範囲にある請求項4に記載の方法。

【請求項7】 より濃厚なポリマー-リッチの液相からポリマー-欠乏相を分離する段階(b)の後に、一定量の極性の有機化合物を促進剤を含むまたは含まないで、ポリマー-リッチな相に、第二の余り濃厚ではないポリマー-欠乏の液相が形成されるような条件下に添加し；

次に段階(c)を実施する前に、前記より濃厚なポリマー-リッチの液相から前記第二の余り濃厚ではないポリマー-欠乏の液相を分離することを更に含む請求項1に記載の方法。

【請求項8】 より濃厚なポリマー-リッチの液相からポリマー-欠乏相を分離する段階(b)の後に、一定量の極性の有機化合物を促進剤を含むまたは含まないで、ポリマー-欠乏の相に、前記ポリマー-欠乏の相に関して余り濃厚ではない相が形成されるような条件下に添加し；次に前記ポリマー-欠乏の相から前記ポリマー-欠乏の相に関して余り濃厚ではない相を分離し、そのようにして前記余り濃厚ではない相を除去し；そして前記ポリマー-欠乏の相から前記ポリ(アリーレンスルフィド)ポリマーを回収することを更に含む請求項1に記載の方法。

【請求項9】 所望の分子量分布を有するポリ(アリーレンスルフィド)ポリマーを選択的に生成させる方法であって、当該方法は、

(a) 低分子量部分および高分子量部分を含むポリ(アリーレンスルフィド)ポリマーと、極性有機化合物ならびにアルカリ金属塩、水およびそれらの混合物からなる群から選択される促進剤とを、前記低分子量部分の第一部分を含む余り濃厚ではないポリマー-欠乏の液相および前記ポリ(アリーレンスルフィド)ポリマー中の

高分子量部分の実質的にすべておよび前記低分子量部分の第二部分を含む一層濃厚なポリマー - リッチの液相を形成するに足る条件下で接触させること、ここで、当該促進剤は前記極性の有機化合物に可溶性である；

(b) 前記ポリマー - 欠乏の相を前記ポリマー - リッチな相から分離すること；

(c) 段階 a) で生成したポリマー - 欠乏液相、また

は段階 a) で生成したポリマー - リッチ液相、または前記の両相の各々を別々に使用して一回またはそれ以上の回数で段階 a) および b) を繰り返すこと；そして

(d) 段階 c) で使用した前記各相または両相から所望の分子量分布を有する前記ポリ (アリーレンスルフィド) ポリマーを回収すること；の各段階から成る、上記方法。

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.